

0/15.088

KANDIDÁTUSI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

MAGYAR BOROK BIOGÉNAMIN-TARTALMÁNAK ÉS AZOK
VÁLTOZÁSÁNAK TANULMÁNYOZÁSA, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL
A HISZTAMIN ÉS A TIRAMIN KONCENTRÁCIÓJÁRA

Írta:

KÁLLAY Miklós



Budapest

1991

1. Bevezetés

Az élelmiszerek nitrogéntartalmú vegyületeinek vizsgálata során egyre nagyobb figyelmet érdemelnek az ún. biogén aminok. A központi idegrendszer működéséhez alapvetően szükséges aminok, egyes rákkeltő, valamint pszihotikus állapotot létrehozó anyagok iránt a borászatban is érdeklődés mutatkozik.

Magyarországon az élvezeti cikkek csoportjába tartozó italok között a bor, mint erjesztett ital fontos szerepet tölt be. A bor az érett szőlő levéből, a mustból erjedés útján készül. Az erjedés során a főreakció mellett számos mellékreakció is végbemegy, kialakítva a borra jellemző összetételt. A táplálkozásélettani szerepet; a baktericid, antiszeptikus hatást biztosító vegyületek nem egy "alkoholos oldatot" képeznek, hanem egy élő, állandó változásban lévő rendszert hoznak létre.

Bortermelésünk a hazai fogyasztás mellett exportkötelezett-ségeinknek is eleget tesz. Hazánk a világ első tíz borexportáló állama közé tartozott, s a hazai szőlő- és borgazdaság továbbélésének fontos feltétele az exportképesség megtartása.

Az egyre szűkülő piac az éleződő versenyben szükségessé teszi a minőségi termelés során a magyar bortörvény maximális

betartását, valamint a kész borok minőségének megőrzését. Az egyre szigorúbb piaci feltételek megkövetelik a bor összetételének, alkotórészeinek ismeretét, ugyanis sokszor analízisek adásvételét jelenti egy üzlet lebonyolítása.

A magyar borok nitrogéntartalma általában nagyobb mint a külföldi boroké, ezért különösen fontos a bor nitrogént tartalmazó vegyületeinek, így a biogén aminoknak a gyors és pontos minőségi és mennyiségi meghatározása, boraink ilyen szempontok szerinti feltérképezése. A biogén aminok az állati és növényi szervezetek, mikroorganizmusok anyagcsere-folyamatai során leggyakrabban az aminosavak dekarboxileződésével, enzimek hatására jönnek létre.

2. Tudományos előzmények

A biogén aminok vizsgálata a fehérjék lebomlása során lejátszódó folyamatok felderítésével indult, ma azonban már nagyon sok területen folyik a kutatás. A táplálkozásfiziológiát a tiramin, a hisztamin, a triptamin és a szerotonin típusú vazóaktív vegyületeknek a normál és kóros anyagcserében betöltött szerepe foglalkoztatja elsősorban. A különböző típusú elmebajok biokémiai alapjainak vizsgálata a gyógyászatban, az orvosi biokémiában is az aminokra, képződésükre és metaboliz-

musukra irányította a figyelmet.

A biogén aminok kémiaiilag kis molekulatömegű, alifás, aliciklusos, vagy heterociklusos, szerves bázisok. Desztillálhatóságuk alapján lehetnek illók (primer, szekunder, terciér alifás aminok, benzilamin, feniletilamin) és nem illékonyak (hisztamin, tiramin, kadaverin, putreszcín, stb.).

A borászati szempontból érdekes nem illó biogén aminok közül a hisztamin (p-imidazolil-etilamin) és a tiramin (p-hidroxifenil-etilamin) érdemel említést. Az említett vegyületek a hisztidin, illetve a tirozin dekarboxileződése során keletkeznek. Élettani hatásuk jelentős, befolyásolják a vérnyomást, a gyomorsav-elválasztást, allergiás tüneteket okoznak. Az élelmiszerek többsége a bornál nagyobb koncentrációban tartalmaz hisztamint és tiramint, de a szervezet monoamino-oxidáz (MAO) enzimrendszere ezeket hatástalanítja. Ha azonban a MAO-rendszer gátolva van - pl. alkohol - vagy gyógyszerfogyasztás miatt -, az e vegyületek által okozott hatások felerősödhetnek, s pl. borfogyasztás az arra érzékenyeknek ún. másnaposságot okozhat.

A biogén aminok vizsgálata viszonylag későn, a 19.sz. végén kezdődött. A kezdetben egységesen méregként kezelt

aminokról alkotott kép a meghatározási módszerek finomodásával differenciálódott. Kezdetben az élelmiszer-mérgezések vizsgálata volt az aminkutatás fő mozgatója. Napjainkban azonban a neurokémiai, a gyógyászati és az élelmiszer-higiéniás jelentősége válik egyre jellemzőbbé és felmerült a kérdés, milyen szerepet játszhatnak a biogén aminok az érzékszervi tulajdonságok kialakításában?

A borok biogénamin-tartalmával az 1960-as években kezdtek foglalkozni. DRAWERT (1965) jelezte, hogy a borban legalább 20-25 féle primer, szekunder, terciér amin és diaminok fordulnak elő. MAYER és munkatársai (1971) szerint a hisztamin 0-20, a tiramin 7-25, a kadaverin 2-5, a putreszcín pedig 7-10 mg/dm³ koncentrációban fordul elő a borokban. SCHNEIDER (1972) szerint mustokban nem lelhető fel hisztamin, míg borokban akár 30 mg/dm³-es mennyiség is előfordulhat. OUGH (1971) szerint kaliforniai borokban 0,1-15 mg/dm³ hisztamin mérhető. INGLES (1985) szerint a borok hisztamintartalma 0-1,5 mg/dm³. FRÖLICH és BATTAGLIA (1980) 100 db vörösbor-mintát vizsgált hisztaminra, melyek koncentrációja 0-3 mg/dm³ között változott.

MAYER és PAUSE (1982) osztrák borokban 286 minta esetében

zömében 1 mg/dm^3 körüli hisztamintartalmat mért.

Látható tehát, hogy a nemzetközi szakirodalomban található adatok tág határok között mozognak. Egyedüli biztos pont az EGK ajánlása a hisztaminkoncentrációra, miszerint az max. 10 mg/dm^3 lehet.

3. Célkitűzés

Jóllehet, számos tudományos közlemény foglalkozik a magyar borok nitrogéntartalmú vegyületeinek vizsgálateival, a biogén aminosok ilyen irányú feltérképezése még nem történt meg.

Az előzőekben említett élettani hatás, kereskedelmi megfontolások mellett boraink finomabb kémiai összetételének megismerése szempontjából sem elhanyagolhatók az erre vonatkozó vizsgálatok.

Mindezek értelmében tehát a következők kidolgozására törekedtem:

- Az irodalmi adatok segítségével a gyakorlat számára is alkalmazható analitikai módszer adaptálása, kidolgozása.
- A jellemző magyar borvidékek ún. nyersborainak minőségi

és mennyiségi feltérképezése a nem illó biogén aminok - elsősorban a hisztamin és tiraminkoncentráció - szempontjából.

- A biológiai almasavbomlás és a biogénamin-képződés összefüggése.

- Borkezelések hatása a biogénamin- - elsősorban hisztamin- és tiramin - koncentrációra.

- Biogén aminok szerepe a pezsgőgyártásban.

- Forgalomba kerülő palackozott borok hisztamin- és tiraminkoncentrációjának meghatározása.

4. Kísérleti körülmények, vizsgálati módszerek

Az előzőekben ismertetett célkitűzések megvalósításához a jellegzetes magyar borvidékekről származó szőlőfajták (összesen 18 db) fajtatizsza, kezeletlen borait választottam. Nem tartottam szükségesnek mind a 20 borvidék külön vizsgálatát, hanem azokat kissé egységesítve az ország földrajzi adottságait figyelembe véve, a következő felosztást választottam:

- Badacsony és vidéke,
- Alföld,
- Villány-Siklós,

- Eger és környéke.

Véleményem szerint a közölt tárgyalási mód lehetővé teszi a tájegységek szerinti értékelést, mivel az említett földrajzi környezet több borvidéket is magában foglal.

A borok kiválasztása véletlenszerűen történt, követelmény volt a borok származási és fajtatisztasága, valamint az a tény, hogy legalább 100 hl-es tétel nagyságot képviseljenek.

A vizsgálatok az 1981-1983-as évjáratokra, illetve az 1990-ig terjedő időszakra vonatkoznak. Az említett bormintákat használtam fel a biológiai almasavbomlás és az aminosképződés összefüggéseinek vizsgálatára is.

A biogén aminok pezsgógyártásban játszott szerepét a BKL KFT kísérleti pincéjében előállított Chardonnay pezsgőn, illetve egy 1964-es évjáratú pezsgőmintán tanulmányoztam.

A borkezelő anyagok tárgy szerinti értékeléséhez a bentonitok közül a BW-200, a DERITON, A NAKALIT és a NEODER IBS, az aktív szének közül a GRANUCOL GE típusokat használtam.

A vizsgálatokhoz spektrofotometriás, spektrofluorometriás, vékonyréteg kromatográfiás és HPLC-s módszereket alkalmaztam.

5. Új tudományos eredmények

A célkitűzésekre választ keresve, vizsgálataim szerint a következők adódtak:

1. A biogén aminok analitikai meghatározása folyékony fázisból nem egyszerű probléma. A borban ugyanis egymás mellett található a fehérje, a peptid, az aminosav és az amin, így az egyszerű detektálási módok - amelyek a nitrogéntartalmú vegyületekre jellemzőek - közvetlenül nem alkalmazhatók. Kidolgoztam az aminok elválasztását az egyéb nitrogéntartalmú vegyületektől. Eszerint a minta liofilezése, majd absz. n-butanol - mint extraháló szer - használata ad kielégítő eredményt. Így lehetőség adódik az összes biogénamin-koncentráció spektrofotometriás meghatározására ninhidrines színeképzés után. A hisztamin meghatározását OPA-val történő származékképzés után spektrofluorometriásan végeztem. A kidolgozott módszer szerint a gerjesztési maximum 360, az emissziós maximum pedig 450 nm-en van.

A tiramintartalom meghatározását ugyancsak spektrofluoromet-

riásan α -nitrozó β -naftollal történő származékképzés után végeztem el. A gerjesztési maximum 465 nm, az emissziós maximum 565 nm-nek adódott. Módszert dolgoztam ki az aminok együttes meghatározására HPLC alkalmazásával.

2. Megállapítottam, hogy az általam vizsgált borokban a hisztamin, a tiramin, a triptamin, a kadaverin, a feniletilamin és a putreszcin fordult elő.

Megállapítható, hogy a borvidékek, szőlőfajták, évjáratok (1981-1983) között a tárgy szempontjából nincs szignifikáns különbség.

A vörös borokban általában magasabb a hisztamin-, illetve tiraminkoncentráció, ez azonban egyéb tényezők (pl. biológiai almasavbomlás) következménye.

Méréseim szerint a magyar borok hisztaminkoncentrációja 0,170-2,500 mg/dm³ szélsőértékek között mozog. Ezek alacsonyabbak a megállapított határértéknél.

3. A biológiai almasavbomlás (MLF) és az aminképződés összefüggését vizsgálva megállapítottam, hogy az MLF mindig együtt jár a biogén aminok - így a hisztamin és a tiramin - koncentrációjának emelkedésével. Ez vörös borokban

gyakoribb és nagyobb mértékű, mivel ezekben gyakoribb a biológiai savbomlás lejátszódása is.

Nem létezik tehát olyan bor, amelyben lejátszódott a biológiai almasavbomlás és nem tartalmaz hisztamint. Fontos tényező, hogy az MLF aminkoncentráció-növekedés nem okoz határérték feletti hisztaminkoncentrációkat.

4. A különböző bentonitok és aktív szenek hatását elemezve megállapítottam, hogy a bentonitok 80 g/hl-es adagolás mellett átlagosan 80 %-os hisztaminsökkenést eredményeznek, míg a tiraminra nézve hatástalanok.

Az aktív szenek 5-10 g/hl-es dózisban átlagosan 90 %-os hisztamin- és tiraminkoncentráció-csökkenést okoznak, az ennél nagyobb adagolás után az említett vegyületek nem mérhetők.

5. A biogén aminok szerepét vizsgálva a pezsgőgyártásban megállapítottam, hogy az aminok koncentrációja jellemző lehet az egyes gyártási technológiákra. Eszerint a palackban erjesztett és érlelt termékek biogénamin-koncentrációja adott esetben nagyságrendileg is magasabb lehet a tankpezsgőénél, ez azonban a seprőn tartás, illetve az érlelés függvénye!

Fontos tényező, hogy a "kétszeres erjedés" ellenére a hisztamin-koncentráció nem magasabb a normál borokban található értéknél.

Általánosságban kimondható, hogy a 10 mg/dm^3 alatti összes biogénamin-koncentrációk a tankpezsgőre, az e fölöttiek a "klasszikus" pezsgőre jellemzőek.

6. Végezetül 45 különböző, forgalomban lévő palackozott bormihta hisztamin- és tiraminkoncentrációját határoztam meg.

A zömmel 1986-1989-es évjáratú borok hisztaminkoncentrációja az 1 mg/dm^3 alatt marad, és csak néhány esetben (pl. érlelt vörös boroknál) lépi túl az 1 mg/dm^3 -t néhány tizeddel.

A tiraminkoncentráció minden esetben az 1 mg/dm^3 alatt maradt.

Értekezésemmel egyrészt boraink finom szerkezetének eddig nem vizsgált vegyületeiről igyekeztem számot adni, másrészt a kapott adatokkal a magyar borászatot - áttételesen a magyar borkereskedelmet - segíteni. Úgy tűnik, hogy a biogénamin- - így a hisztamin- és tiramin - koncentráció miatt nem forog kockán boraink piacképessége, exportálhatósága.

Az ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK, ELŐADÁSOK

1. Kállay Miklós et al.: Magyar borok és pezsgők biogénamin-tartalmának vizsgálata különös tekintettel a hisztamin-koncentrációra.
Borgazdaság, 4.sz. 145-148.o. 1981.
2. Kállay Miklós et al.: Magyar borok biogénamin-tartalmának vizsgálata. Borgazdaság, 1.sz. 27-31. o. 1984.
3. Kállay Miklós: A pezsgő finomabb összetételének vizsgálata. Borgazdaság, 1.sz. 17-18.o. 1983.
4. Kállay Miklós et al.: Borok és pezsgők biogénamin-tartalmának vizsgálata. Előadás a 108.MTA-KÉKI Tudományos Kollokviumon, Budapest 1981. január 30.
5. Kállay Miklós et al.: A magyar borvidékek borainak biogénamin- elsősorban hisztamin- és tiramin- koncentrációjának vizsgálata. Előadás a 134. MTA-KÉKI Tudományos Kollokviumon. Budapest, 1983. november 25.
6. Kállay Miklós: A pezsgők finomabb összetételének vizsgálata. Előadás a Törley Pezsgőgyár 100.éves évfordulójára rendezett Tudományos Tanácskozáson.

Budapest, 1982.november 19.

7. Kállay Miklós: Magyar borok biogén aminosai. Előadás a
MÉTE Heves megyei Szervezete Rendezvényén.
Eger, 1983. május 26.
8. Kállay Miklós: Új analitikai vizsgálatok a borászatban.
Előadás a MÉTE-Kollokvium, Eger, 1986.novem-
ber 20.
9. Kállay Miklós: Biogén aminosok a borban. Előadás.
MTA-KÉKI Kollokvium, Budapest, 1991. szeptem-
ber 27.